

Ανάπτυξη αποδοτικών ΦΒ υλικών και διατάξεων τρίτης γενιάς για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του παραγωγικού τομέα στην πράσινη ενέργεια: 3GPV-4INDUSTRY

Εμβληματική Δράση στη Διαθεματική Περιοχή: 7.1. Advanced Materials for Energy/ Υλικά για φωτοβολταϊκές κυψέλες

ΠΣΚΕ «ΤΑΕΔΡ 0537347»



ΠΑΡΑΔΟΤΕΟ 1.1

Αναλυτική έκθεση για τις ιδιότητες των νέων περοβσκιτών και για την σταθερότητα των περοβσκιτών με βάση τον δισθενή κασσίτερο

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	2
Σταθεροί περοβσκίτες ((CH ₃) ₃ S) ₃ M ₂ I ₉ (M= Bi, Sb) χωρίς μόλυβδο.....	2
Σύνθεση, χαρακτηρισμός και οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες της ένωσης [(CH ₃) ₃ S]SnBr ₃	6
Μελέτη φυσικών ιδιοτήτων του περοβσκίτη Cs ₃ Bi ₂ I ₉	9

Το παραδοτέο Π1.1 παρουσιάζει μια αναλυτική έκθεση για τις φυσικές, δομικές, μορφολογικές και ηλεκτροοπτικές ιδιότητες των νέων περοβσκιτών υλικών καθώς και την μελέτη της σταθερότητας των ενώσεων με βάση τον δισθενή κασσίτερο και το τρισθενές βισμούθιο.

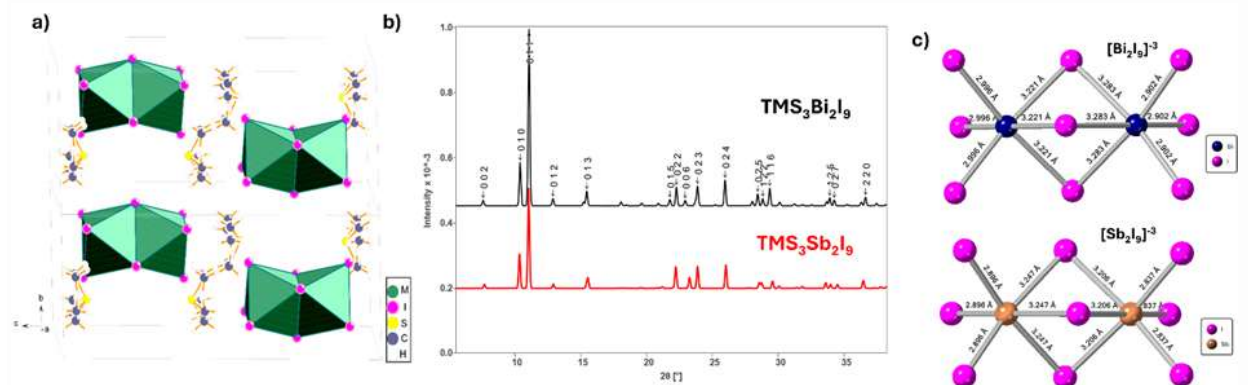
Εισαγωγή

Τα περοβσκιτικά υλικά έχουν αναδειχθεί τα τελευταία χρόνια ως μία από τις πιο υποσχόμενες κατηγορίες υλικών για φωτοβολταϊκές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, χάρη στα εξαιρετικά ηλεκτρονικά και οπτικά τους χαρακτηριστικά. Ωστόσο, η πλειονότητα των περοβσκιτικών ενώσεων που παρουσιάζουν υψηλή απόδοση περιέχουν μόλυβδο, γεγονός που εγείρει σοβαρές ανησυχίες σχετικά με την τοξικότητα και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις αυτών των υλικών. Η παρουσία μολύβδου όχι μόνο περιορίζει τις προοπτικές βιομηχανικής αξιοποίησης, αλλά και αυξάνει τις απαιτήσεις για ασφαλείς διαδικασίες παραγωγής, χρήσης και ανακύκλωσης. Η αντικατάσταση του μολύβδου στα περοβσκιτικά υλικά αποτελεί μία από τις βασικότερες προκλήσεις στη σύγχρονη έρευνα, καθώς απαιτείται η διατήρηση των ευνοϊκών ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων των μολυβδούχων περοβσκιτών, χωρίς τις αρνητικές επιπτώσεις που σχετίζονται με την τοξικότητά τους. Στο πλαίσιο αυτό, διάφορα στοιχεία έχουν προταθεί ως υποψήφια για την αντικατάσταση του Pb²⁺, όπως ο κασσίτερος, το γερμάνιο, το αντιμόνιο και το βισμούθιο, καθένα εκ των οποίων παρουσιάζει πλεονεκτήματα αλλά και σημαντικούς περιορισμούς. Οι κύριοι στόχοι της μελέτης αποτελούν η κατανόηση της δομής και βελτιστοποίηση των φυσικοχημικών, ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων των περοβσκιτικών υλικών χωρίς μόλυβδο, η αξιολόγηση της σταθερότητας και της ανθεκτικότητάς τους και η ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων σύνθεσης, που μπορούν να υποστηρίξουν τη μαζική παραγωγή τους.



Σταθεροί περοβσκίτες ((CH₃)₃S) ₃M₂I₉ (M= Bi, Sb) χωρίς μόλυβδο

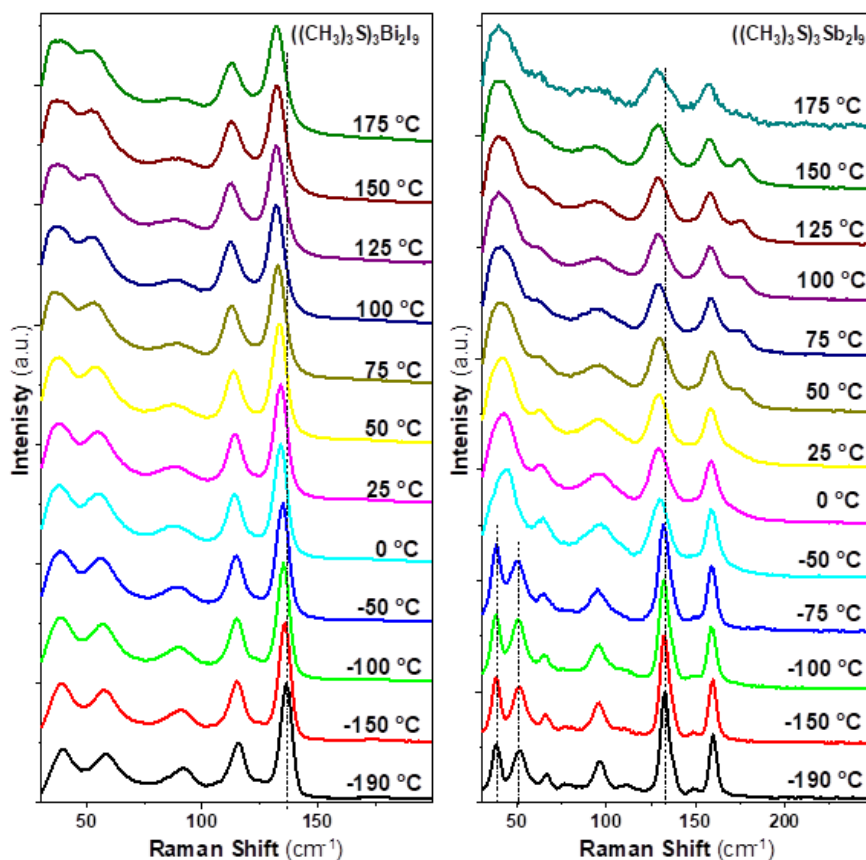
Ένα από τα βασικά εμπόδια που αντιμετωπίζει η εμπορική αξιοποίηση των περοβσκιτικών κελιών είναι η τοξικότητα του μολύβδου. Για το λόγο αυτό η ερευνητική προσπάθεια στράφηκε στην ανάπτυξη

περοβσικτών με βάση βισμούθιο (Bi) και αντιμόνιο (Sb). Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός (κρυσταλλική δομή, εξάρτηση από τη θερμοκρασία, Raman, DFT, οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες) ενώσεων περοβσικίτη με μοριακό τύπο $\text{TMS}_3\text{M}_2\text{I}_9$ ($\text{TMS} = (\text{CH}_3)_3\text{S}$; $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$) (**Σχήματα 1.1-1.2**). Οι ενώσεις συντέθηκαν με υψηλή καθαρότητα χρησιμοποιώντας μεθόδους στερεάς κατάστασης και διαλύματος αντιδρώντας MI_3 και $(\text{CH}_3)_3\text{SI}$.

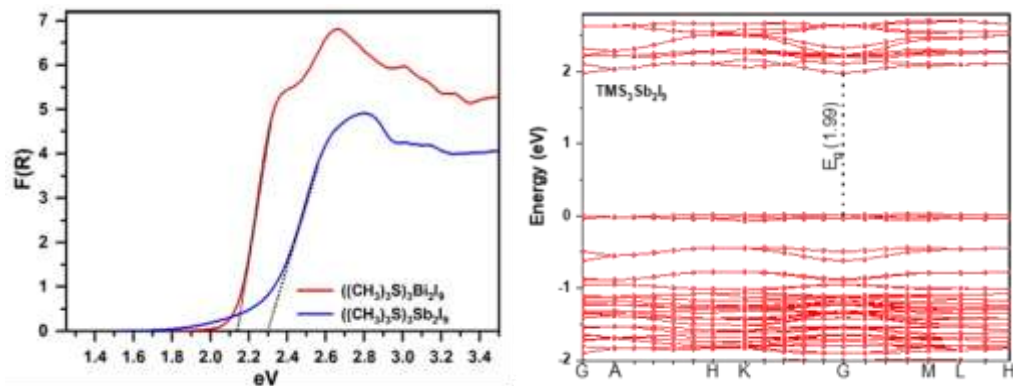


Πίνακας 1.1 Ενεργειακό χάσμα και χρώμα των υμενίων $((\text{CH}_3)_3\text{S})_3\text{M}_2\text{I}_9$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$).

Υλικό (Μ.Τ.)	E_g (eV)	Χρώμα	Μακροσκοπική ανάλυση
$((\text{CH}_3)_3\text{S})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	2.1	Orange	
$((\text{CH}_3)_3\text{S})_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	2.3	Pale yellow	

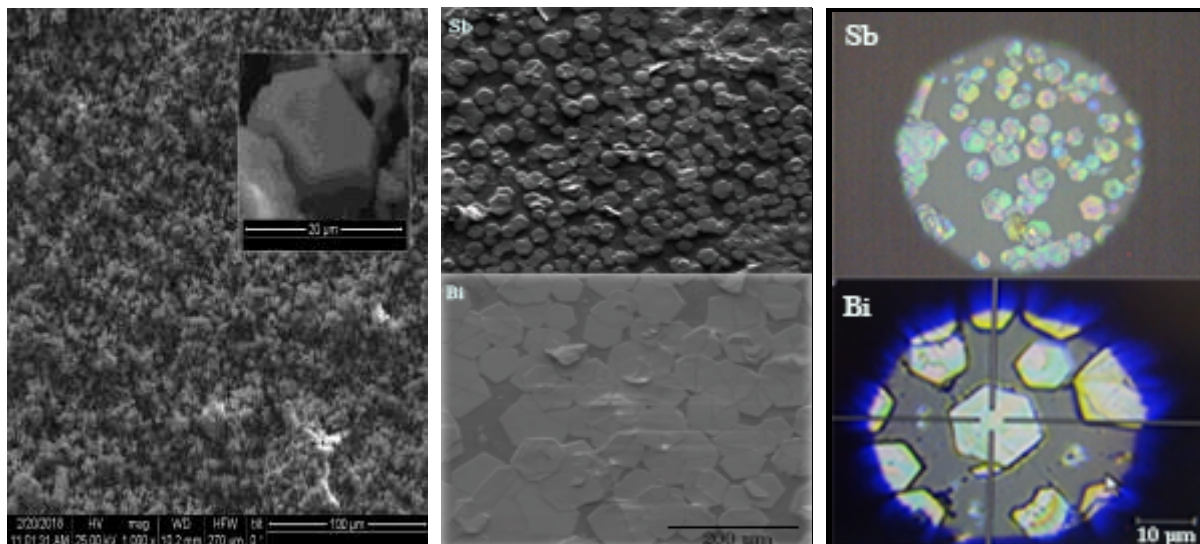


Σχήμα 1.2 Φάσματα Raman των περοβσκιτών $((\text{CH}_3)_3\text{S})_3\text{M}_2\text{I}_9$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$) στην περιοχή θερμοκρασιών - 190 έως 175 °C.



Σχήμα 1.3 α) Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού σε μονάδες Kubelka Munk για τα περοβσκιτικά υλικά $((\text{CH}_3)_3\text{S})_3\text{M}_2\text{I}_9$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$); β) Δομή ηλεκτρονικών ζωνών του περοβσκιτή $\text{TMS}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ($\text{TMS} = (\text{CH}_3)_3\text{S}$).

Πειραματικά προσδιορίστηκε το ενεργειακό χάσμα στα 2,1 eV και 2,3 eV για τον περοβσκιτή που περιέχει Bi- και Sb, αντίστοιχα (**Σχήμα 1.3, Πίνακας 1.1**). Πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί για την εκτίμηση των τιμών του ενεργειακού χάσματος, της ηλεκτρονικής δομής και της πυκνότητας των καταστάσεων, δίνοντας αποτελέσματα σύμφωνα με τις πειραματικά καθορισμένες τιμές. Βρέθηκε ότι η παρατηρούμενη υψηλότερη θερμική και χημική σταθερότητα των υλικών σχετίζεται με την υψηλότερη σταθερότητα του κατιόντος του τριμεθυλοσουλφονίου στο πλαίσιο της περοβσκιτικής δομής.



Σχήμα 1.4 α) Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) του $((\text{CH}_3)_3\text{S})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ σε bulk μορφή. β) Εικόνες SEM των $((\text{CH}_3)_3\text{S})_3\text{M}_2\text{I}_9$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$) σε μορφή λεπτών υμενίων. γ) Φωτογραφίες των εξαγωνικών

κρυστάλλων $((\text{CH}_3)_3\text{S})_3\text{M}_2\text{I}_9$ (M= Bi, Sb) με μεγέθυνση 50x.

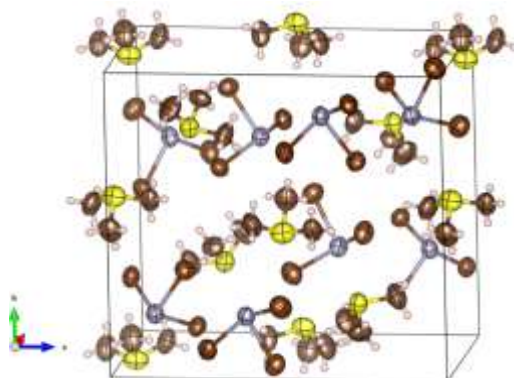
Η μορφολογία των δειγμάτων του περοβσκίτη (**Σχήμα 1.4α**) και του υμενίου (**Σχήμα 1.4β**) του $\text{TMS}_3\text{M}_2\text{I}_9$ (M = Bi, Sb), αποκαλύπτει διακριτά δομικά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Τόσο τα δείγματα περοβσκιτών όσο και των υμενίων τους παρουσιάζουν κρυσταλλίτες με σαφώς καθορισμένο εξαγωνικό σχήμα. Αυτή η μορφολογία υποδηλώνει υψηλό βαθμό συμμετρίας και ομοιομορφίας στην κρυσταλλική δομή, η οποία θα μπορούσε να είναι σημαντική για τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες.

Η παραπάνω μελέτη δημοσιεύθηκε σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό όπως φαίνεται στο παρακάτω ιστότοπο <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114739>.

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες της ένωσης $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$

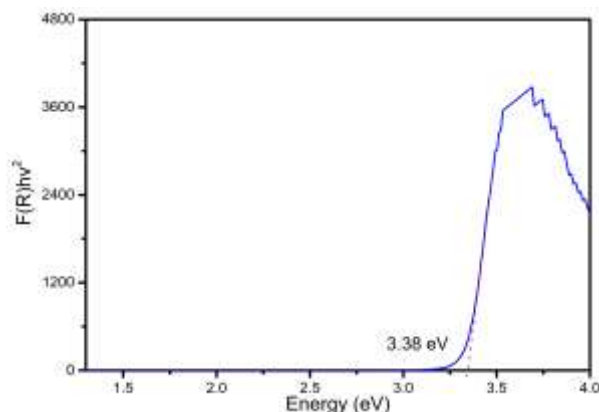
Όπως προαναφέρθηκε, μία εναλλακτική στις γνωστές οργανικές-ανόργανες ενώσεις Pb για φωτοβολταϊκές διατάξεις είναι η χρήση μετάλλων με παρόμοια ηλεκτρονική διαμόρφωση και χαμηλή τοξικότητα, όπως ο Sn [1]. Η πιο συνηθισμένη στοιχειομετρία των ενώσεων είναι ASnX_3 , όπου το μέγεθος του κατιόντος A παίζει σημαντικό ρόλο για τη διασύνδεση της ανόργανης κρυσταλλικής δομής (γνωστό ως "dimensionality" του υλικού). Για παράδειγμα, το CsSnCl_3 [2] σχηματίζει μια 3D περοβσκιτική δομή όπου τα $[\text{SnCl}_6]^{4-}$ οκτάεδρα έχουν κοινές κορυφές, ενώ το $[\text{TBAC}]\text{SnCl}_3$ [3] (TBAC = tetrabutylammonium chloride) σχηματίζει μια 0D δομή με απομονωμένες τριγωνικές πυραμίδες $[\text{SnCl}_3]^-$. Και οι δυο ενώσεις εμφανίζουν φωταύγεια στην περιοχή του ορατού φωτός. Ωστόσο, αυτή η κατηγορία ενώσεων έχει περιορισμένη σταθερότητα στον αέρα, λόγω της οξειδωσης του Sn(II) σε Sn(IV) [4], σχηματίζοντας ενώσεις με τη στοιχειομετρία A_2SnX_6 [5] (τύπος δομής K_2PtCl_6) όπου τα $[\text{SnX}_6]^{2-}$ οκτάεδρα είναι απομονωμένα μεταξύ τους. Σε ότι αφορά τη σειρά ενώσεων $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnX}_3$ (X= Cl, Br, I), το $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnCl}_3$ σχηματίζει απομονωμένες $[\text{SnCl}_3]^-$ τριγωνικές πυραμίδες (0D υλικό) [6], ενώ το $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnI}_3$ σχηματίζει γραμμικές αλυσίδες $[\text{SnI}_6]^{4-}$ οκταέδρων με κοινές έδρες (1D υλικό) [7]. Στην Ενότητα Εργασίας 1, μελετάται για πρώτη φορά η κρυσταλλική δομή, η χημική σταθερότητα και οι φασματοσκοπικές ιδιότητες του $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$.

Η ένωση παρασκευάσθηκε με αντίδραση των στερεών $(\text{CH}_3)_3\text{SBr}$ και SnBr_2 σε σωλήνες pyrex υπό στατικό κενό στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ για 24 ώρες. Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής με single-crystal X-ray diffraction στους $-173.15\text{ }^\circ\text{C}$ έδειξε ότι σχηματίζει απομονωμένες πυραμίδες $[\text{SnBr}_3]^-$ και $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+$ σε ορθορομβική OD δομή (ομάδα χώρου $P2_12_12_1$, No. 19, $a = 9.4508(8)\text{ \AA}$, $b = 14.1691(12)\text{ \AA}$, $c = 15.4409(14)\text{ \AA}$) (Σχήμα 1.5). Η περίθλαση ακτίνων-Χ σε πολυκρυσταλλική σκόνη σε θερμοκρασία δωματίου και η ανάλυση Le bail profile έδειξαν ότι η ένωση παρουσιάζει ελαφρώς διαφορετική συμμετρία (ομάδα χώρου $Pmmm$, No. 47). Επίσης, η οξειδωση της ένωσης λαμβάνει χώρα με αργό ρυθμό (περίπου 4 ημέρες) σε συνθήκες δωματίου προς τον σχηματισμό $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{SnBr}_6$ [5], ενώ είναι σταθερή για πολλούς μήνες σε ατμόσφαιρα αργού.



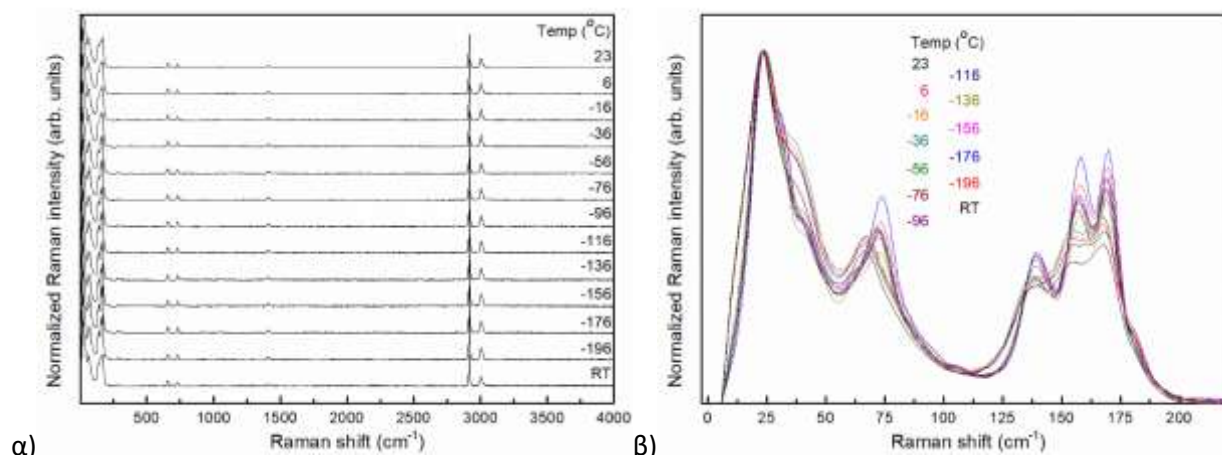
Σχήμα 1.5 Κρυσταλλική δομή του $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$ σχεδιασμένη με το λογισμικό VESTA [8]. Οι μαύρες γραμμές συμβολίζουν τη μοναδιαία κυψελίδα. Τα θερμικά ελλειψοειδή όλων των ατόμων εκτός των υδρογόνων εμφανίζονται σε ποσοστό πιθανότητας 90%.

Η ηλεκτρονική φασματοσκοπία για την υποκίτρινη ένωση $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$ έδειξε ότι δρα ως ημιαγωγός άμεσου χάσματος με τιμή 3.22 eV (Σχήμα 1.6). Επίσης, το φάσμα UV-vis της ίδιας ένωσης σε διάλυμα διμεθυλοφορμαμιδινίου έδειξε παρόμοιο onset απορρόφησης στα 377 nm (3.29 eV). Συγκριτικά, το $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnCl}_3$ έχει μεγαλύτερο χάσμα στα 3.85 eV [6], ενώ το $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnI}_3$ έχει μικρότερο χάσμα στα 2.85 eV [7]. Είναι φανερό ότι το dimensionality του υλικού διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για το ενεργειακό χάσμα, καθώς οι απομονωμένες μονάδες $[\text{SnX}_3]^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) έχουν μεγαλύτερες ενέργειες μετάβασης σε σχέση με τις μονάδες $[\text{SnI}_6]^{4-}$ με κοινές έδρες. Το $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$ εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες (π.χ. διμεθυλοφορμαμιδίου και διμεθυλοσουλφοξείδιο), γεγονός που ευνοεί την απόθεσή του σε διάφορα υποστρώματα (π.χ. TiO_2). Σε υδατικό περιβάλλον, η ένωση υδρολύεται. Επίσης, παρουσιάζει χαμηλής έντασης φωταύγεια με μέγιστο στα 465 nm .



Σχήμα 1.6 Φάσμα UV-vis διάχυτης ανάκλασης σε μονάδες Kubelka-Munk για το $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$ σε μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης.

Τα φάσματα Raman του $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$, λήφθηκαν στην περιοχή συχνοτήτων $5 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ και σε θερμοκρασίες από -196 έως $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Σχήμα 1.7α**). Σε χαμηλές συχνότητες ($5 - 200 \text{ cm}^{-1}$), οι δονήσεις αντιστοιχούν στο ανόργανο τμήμα του $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$ και επηρεάζονται σημαντικά από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Ξεκινώντας από τους $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ και αυξάνοντας με αργό ρυθμό τη θερμοκρασία, το φάσμα Raman μεταβάλλεται σημαντικά στην περιοχή θερμοκρασίας -56 έως $-36 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Σχήμα 1.7β**). Η μεταβολή αυτή είναι πλήρως αντιστρεπτή και αποδίδεται στη δομική μετάβαση φάσης όπως αποδείχθηκε παραπάνω από την περίθλαση ακτίνων-X. Σε ότι αφορά τις δονήσεις του οργανικού κατιόντος σε υψηλότερες συχνότητες, δεν επηρεάζονται από αυτή τη μετάβαση φάσης.



Σχήμα 1.10 Πολυθερμοκρασιακά φάσματα Raman του $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$ στην περιοχή συχνοτήτων: α) $5 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ με κανονικοποιημένες τιμές εντάσεων, και β) $5 - 200 \text{ cm}^{-1}$ που επικεντρώνεται στις μεταβολές λόγω της δομικής μετάβασης φάσεως της ένωσης.

Περισσότερες λεπτομέρειες για τη μελέτη της νέας ένωσης $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{SnBr}_3$ δίνονται στην πρόσφατη δημοσίευση <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00958972.2025.2483880>.




Μελέτη φυσικών ιδιοτήτων του περοβσκίτη $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Το βισμούθιο ως στοιχείο αντικατάστασης του μόλυβδου αναδεικνύεται ως ιδιαίτερα ελκυστική επιλογή, λόγω του συνδυασμού χαμηλής τοξικότητας, χημικής σταθερότητας και ευνοϊκής ηλεκτρονικής δομής. Το βισμούθιο εμφανίζει ισχυρή προτίμηση στην οξειδωτική κατάσταση +3, γεγονός που του προσδίδει αυξημένη χημική σταθερότητα σε σύγκριση με άλλα υποκατάστατα, όπως ο κασσίτερος, ο οποίος οξειδώνεται εύκολα από Sn^{2+} σε Sn^{4+} , οδηγώντας σε υποβάθμιση του υλικού και των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Επιπλέον, το βισμούθιο χαρακτηρίζεται από ιδιότητες που μπορεί να συμβάλουν ευνοϊκά στη διαμόρφωση του ενεργειακού χάσματος και στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των περοβσκιτικών δομών. Σε αντίθεση με το γερμάνιο, το οποίο παρουσιάζει περιορισμένη σταθερότητα, και το αντιμόνιο, που συχνά οδηγεί σε βαθύτερα ενεργειακά επίπεδα και μειωμένη απορρόφηση στο ορατό φάσμα, τα βισμούθιούχα περοβσκιτικά υλικά εμφανίζουν αυξημένη ανθεκτικότητα και προοπτικές για βιομηχανικές εφαρμογές. Η επιλογή του βισμούθιου ως εναλλακτικού στοιχείου αντικατάστασης του μόλυβδου δε βασίζεται μόνο σε περιβαλλοντικά κριτήρια, αλλά και σε θεμελιώδεις φυσικοχημικές παραμέτρους που το καθιστούν κατάλληλο για τη σχεδίαση σταθερών και αποδοτικών περοβσκιτικών υλικών χωρίς μόλυβδο. Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση των φυσικών ιδιοτήτων του περοβσκίτη $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Στα πλαίσια της μελέτης πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη και διερεύνηση καινοτόμων και περιβαλλοντικά φιλικών πρόδρομων υλικών περοβσκίτη με βάση το βισμούθιο (Bi).

Ένα από τα καίρια αρχικά βήματα της διερεύνησης των περοβσκιτών με βάση το βισμούθιο, είναι η δυνατότητα σύνθεσης ενός σταθερού πρόδρομου διαλύματος. Προς αυτή την κατεύθυνση διερευνήθηκε τόσο η επίδραση των διαλυτών, όσο και η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος.

Ο περοβσκίτης που επιλέχθηκε είναι ο ανόργανος $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, δεδομένων των θετικών αποτελεσμάτων που έχει επιδείξει αυτή η δομή βιβλιογραφικά [9], αλλά και αποσκοπώντας στην στροφή της έρευνας σε ανόργανα περοβσκιτικά υλικά που είναι πολλά υποσχόμενα όσον αφορά στην σταθερότητά τους. Μελετήθηκαν οι πιο κοινοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή σταθερών πρόδρομων διαλυμάτων περοβσκιτών, όπως επιβεβαιώνεται από την βιβλιογραφία. Οι διαλύτες αυτοί επιλέχθηκαν να είναι το DMF, η γ-βουτυρολακτόνη (GBL), το διμέθυλο σουλφοξείδιο (DMSO), η ακετόνη (acetone), το ακετονιτρίλιο (ACN) και συνδυασμοί αυτών, με σκοπό την επίτευξη ενός σταθερού διαλύματος. Τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα προέκυψαν από τον συνδυασμό των διαλυτών DMF/acetone. Παράλληλα έγινε διερεύνηση της τελικής συγκέντρωσης του πρόδρομου διαλύματος περοβσκίτη, σε πλήθος διαλυτών. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον **Πίνακα 1.2**.

Πίνακας 1.2 Συστήματα 3 διαλυτών που διερευνήθηκαν και απέδωσαν τα πιο σταθερά διαλύματα και φωτογραφίες των διαλυμάτων που προέκυψαν πριν και μετά από φιλτράρισμα.

Συγκέντρωση διαλύματος	0.05 M	0.5 M	0.05 M
Σύστημα διαλυτών	DMF	DMF/acetone 7:3 v/v	DMF/acetone 7:3 v/v
Συνθήκες διαλυτοποίησης	100 °C – 12 h	60 °C – 5 min	60 °C – 5 min
Φωτογραφία διαλύματος			
Σχόλια	Ίζημα μετά από φιλτράρισμα	Ίζημα μετά από φιλτράρισμα	Διαυγές μετά από φιλτράρισμα

Μέσω της παραπάνω μελέτης αναδεικνύεται η σπουδαιότητα της κατάλληλης επιλογής αρχικών υλικών (solvent engineering), ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε πως για τους περοβσκίτες με βάση το βισμούθιο, η συγκέντρωση που δίνει το σταθερότερο πρόδρομο περοβσκίτικο διάλυμα είναι βέλτιστη σε τιμές αρκετά χαμηλότερες από αυτές που συνηθίζεται για τους ευρέως διαδεδομένους περοβσκίτες με βάση τον μόλυβδο, όπου η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος συνηθίζεται να είναι από 1-1.5 M.

Βιβλιογραφία

- [1] W. Gao, R. Huang, H. Dong, W. Li, Z. Wu, Y. Chen, C. Ran, *Chem. Soc. Rev.* **54**, 1384 (2025).
- [2] A.S. Voloshinovskii, S. V. Myagkota, N.S. Pidzyrailo, M.V. Tokarivskii, *J. Appl. Spectrosc.*, **60**, 226 (1994).
- [3] H. Peng, X. Wang, Z. Zhang, Y. Tian, Y. Xiao, J. Hu, J. Wang, B. Zou, *Chem. Commun.*, **57**, 8162 (2021).
- [4] K.M. Anoop, D. Deepak, M.S. Sunitha, T.N. Ahipa, *Phys. Status Solidi A*, 2400569 (2024).
- [5] M.M. Elsenety, A. Kaltzoglou, M. Antoniadou, I. Koutselas, A.G. Kontos, P. Falaras, *Polyhedron*, **150**, 83 (2018).
- [6] M.M. Elsenety, A. Kaltzoglou, I. Koutselas, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, A.G. Kontos, K.G. Papadokostaki, N.K. Nasikas, P. Falaras, *Inorg. Chem.*, **61**, 4769 (2022).
- [7] A. Kaltzoglou, G.K. Manolis, M.M. Elsenety, I. Koutselas, V. Psycharis, A.G. Kontos, P. Falaras, *J. Electron. Mater.*, **48**, 7533 (2019).
- [8] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- [9] F. Bai, Y. Hu, Y. Hu, T. Qiu, X. Miao, S. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **184**, 15-21 (2018)